

51

Int. Cl.:

G 03 c, 7/38

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 57 b, 7/38

10

11

Offenlegungsschrift 2 064 304

21

Aktenzeichen: P 20 64 304.3

22

Anmeldetag: 29. Dezember 1970

43

Offenlegungstag: 20. Juli 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Lichtempfindliches farbfotografisches Material

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Agfa-Gevaert AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Boie, Immo, Dr., 5000 Köln; Schulte, Walter, Dr., 5670 Opladen; Pelz, Willibald, Dr., 5000 Köln; Krimm, Heinrich, Dr.; Reitag, Dieter, Dr.; 4150 Krefeld; Nittel, Fritz, Dr., 5000 Köln

DT 2 064 304

ORIGINAL INSPECTED

7.72 209 830/838

10/80

AGFA-GEVAERT AG

PATENTABTEILUNG

LEVERKUSEN

28. DEZ. 1970

Hs/MB

Lichtempfindliches farbfotografisches Material

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches farbfotografisches Material mit mindestens einer Silberhalogenidemulsions-schicht, das Indazolonderivate als Kuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilbildes enthält.

Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farbentwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxydationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farbentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre aminogruppenenthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

An die Farbkuppler, sowie an die daraus durch chromogene Entwicklung erhaltenen Farbstoffe werden in der Praxis eine Reihe von Forderungen gestellt. So soll die Kupplungsgeschwindigkeit der Farbkuppler mit dem Oxydationsprodukt des Farbentwicklers möglichst groß sein. Die Farbkuppler sowie die daraus erhaltenen Farbstoffe müssen hinreichend stabil sein gegenüber Licht, erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit. Dies gilt sowohl für frisches Material, als auch für verarbeitetes Material. Beispielsweise darf der in den Bildweißen des ver-

A-G 731

209830/0838

arbeiteten Materials noch vorhandene Restkuppler nicht vergilben. Außerdem sollen die Farbstoffe hinreichend beständig sein gegenüber gasförmigen reduzierenden oder oxydierenden Agentien. Sie müssen ferner diffusionsfest in der Bildschicht verankert sein und sollen sich bei der chromogenen Entwicklung als möglichst feines Korn abscheiden. Weiterhin dürfen die mechanischen Eigenschaften der Schichten durch die Farbkuppler nicht beeinträchtigt werden. Schließlich müssen die aus den Farbkupplern bei der chromogenen Entwicklung entstehenden Farbstoffe eine günstige Absorptionskurve aufweisen mit einem Maximum, das der Farbe des jeweils gewünschten Teilbildes entspricht, und möglichst geringen Nebenabsorptionen. So soll im Idealfall ein Purpurfarbstoff grünes Licht nahezu vollständig absorbieren und blaues sowie rotes Licht weitgehend durchlassen.

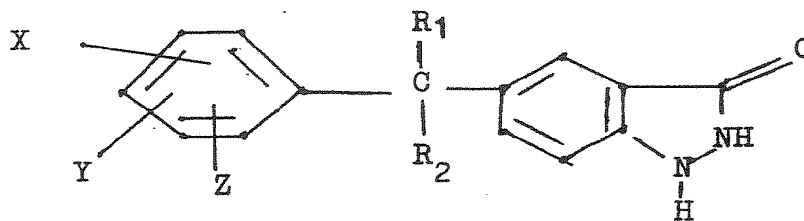
Als Purpurkuppler, d.h. als Farbkuppler, die zur Erzeugung des purpurnen Farbbildes geeignet sind, werden im allgemeinen Verbindungen verwendet, die sich vom 2-Pyrazolon-5 ableiten. Zuweilen werden auch Indazolonderivate als Purpurkuppler verwendet. Hierzu sei verwiesen auf die deutsche Patentschrift 918 484, die deutsche Auslegeschrift 1 130 287 und das englische Patent 1 182 202. Die Nachteile der Indazolonkuppler bestehen neben einer vergleichsweise zu den Pyrazolonkupplern geringen Kupplungsintensität in einer Braunfärbung der Kuppler bei längerer Lagerung am Licht. Insbesondere durch die letztere Eigenschaft wird die Verwendung von Indazolonkupplern zur Herstellung von Papierbildern oder sonst dem Licht ausgesetzten farbfotografischen Materialien erheblich eingeschränkt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die stark polare Struktur des Indazolonstammkernes auch bei unpolar substituierten Derivaten zu Verbindungen mit hohen Schmelzpunkten führt. In Essigester, Methylenchlorid und ähnlichen organischen Lösungs-

3

mitteln leichtlösliche Indazolonkuppler sind bisher unbekannt. Diese Eigenschaft verbunden mit meist hohen Schmelzpunkten, erschwerte bisher die Verwendung von Indazolonkupplern in fotografischen Schichten.

Es wurde nun gefunden, daß Indazolonkuppler, die nach einem neuen Verfahren durch Kernalkylierung von Anthranilsäureestern mit geeignet substituierten Styrolderivaten bzw. den entsprechenden α -Carbinolen und nachfolgenden Indazolonringschluß erhalten werden können, sich durch außerordentlich vorteilhafte Eigenschaften auszeichnen und zwar sowohl hinsichtlich höherer Empfindlichkeit als auch hinsichtlich einer verringerten Neigung sich am Licht braun zu verfärben.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein lichtempfindliches farbfotografisches Material mit mindestens einer Silberhalogenid-emulsionsschicht, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Purpurkuppler der folgenden Formel:



worin bedeuten:

R_1 = Wasserstoff oder Alkyl, vorzugsweise mit 1 bis 3 C-Atomen;

R_2 = Alkyl mit bis zu 17 C-Atomen

R_1 und R_2 = können ferner einen Cycloalkanring bilden,

A-G 731

- 3 -

209830/0838

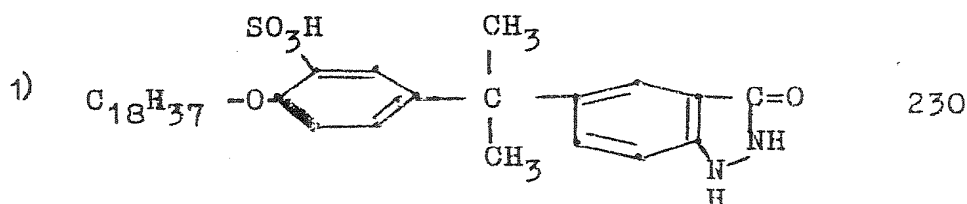
beispielsweise einen Cyclohexanring;

X und Y = gleiche oder verschiedene Reste und zwar Wasserstoff, Halogen, z.B. Chlor, Alkyl mit 1-18 C-Atomen, Alkoxy mit 1-18 C-Atomen, Aroxy, beispielsweise Phenoxy, oder Acylamino, wobei sich die Acylgruppe von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren oder Sulfonsäuren ableiten kann; die genannten Gruppen können weitere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Hydroxy-, Carboxy- oder Carbamylgruppen;

Z = Wasserstoff, eine alkalilöslichmachende Gruppe beispielsweise Carboxyl oder Sulfo, gegebenenfalls in anionischer Form, oder Sulfamyl, gegebenenfalls mono- oder dialkyl- bzw. arylsubstituiert.

Um eine ausreichende Diffusionsfestigkeit der Kuppler zu erzielen, werden solche Indazolonderivate bevorzugt, in denen wenigstens einer der Reste R_1 , R_2 , X, Y und Z einen größeren Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 12 C-Atomen beinhaltet. Vorzugsweise bedeutet wenigstens einer der Reste X und Y Halogen, Alkyl, Alkoxy, Aroxy oder Acylamino. Als besonders geeignet haben sich die folgenden Kuppler erwiesen.

Nr.	Kuppler	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
-----	---------	--



A-G 731

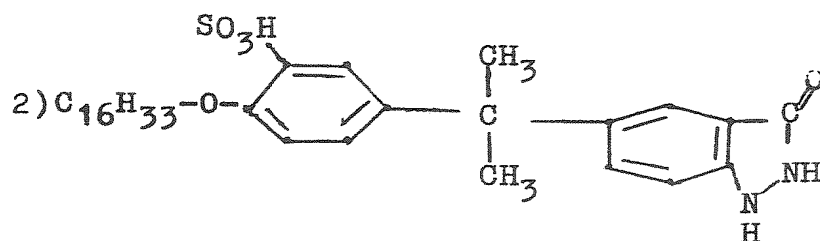
- 4 -

209830/0838

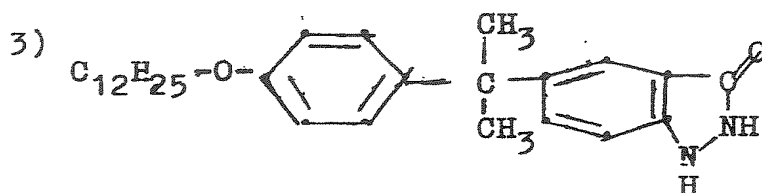
Nr.

Kuppler

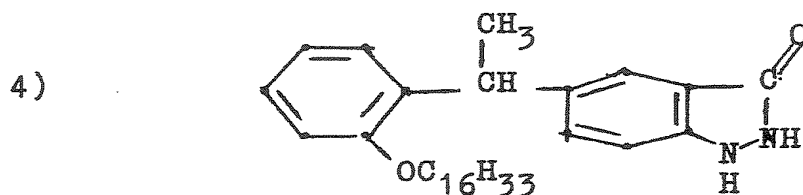
Schmelzpunkt (C°)



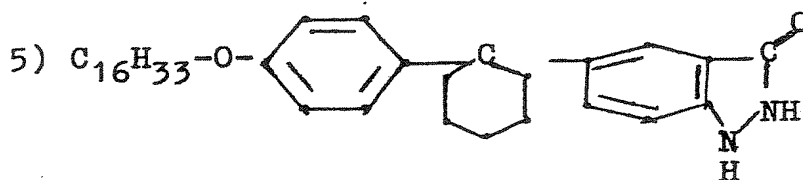
240 - 244



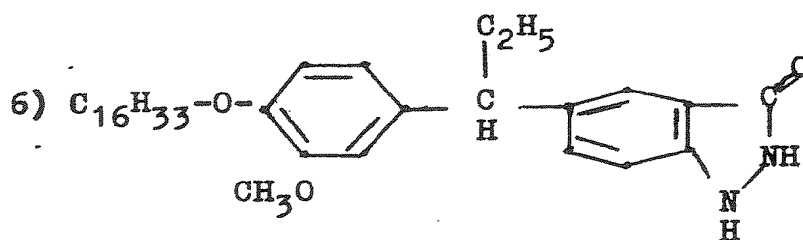
96



55



125



75

A-G 731

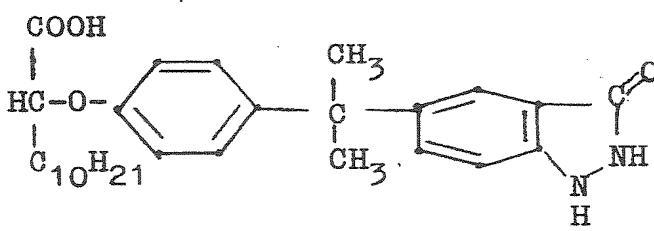
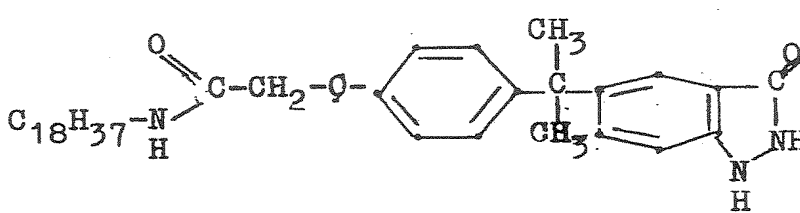
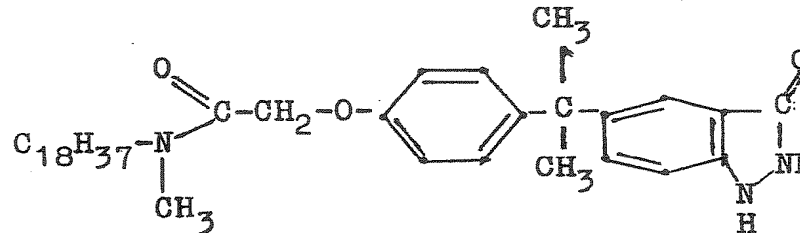
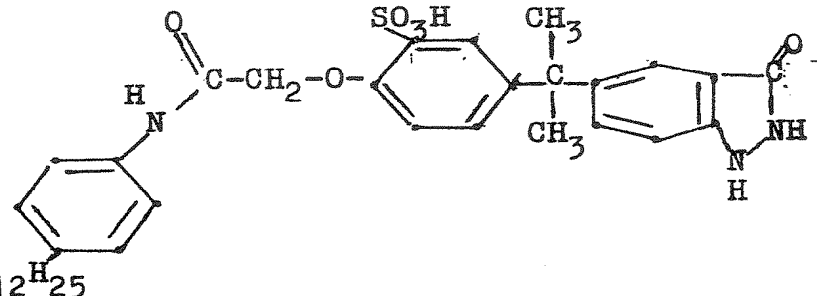
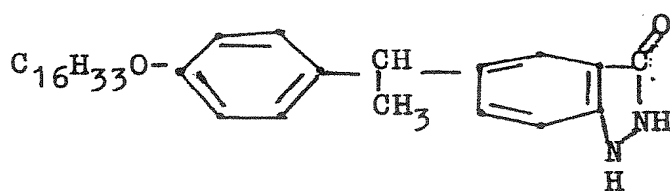
- 5 -

209830/0838

Nr.

Kuppler

Schmelzpunkt (C°)

- 7)  120
- 8)  72
- 9)  55-60
- 10)  180
- 11)  167

A-G 731

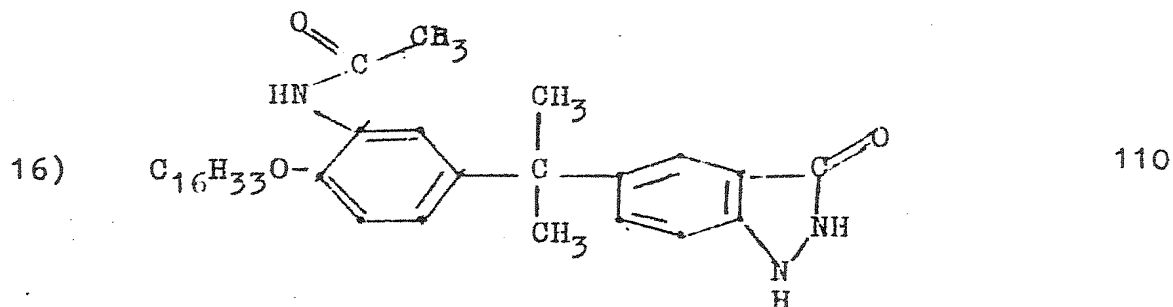
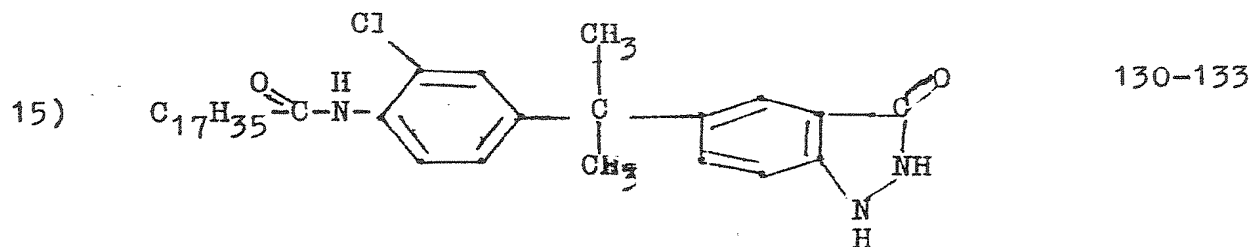
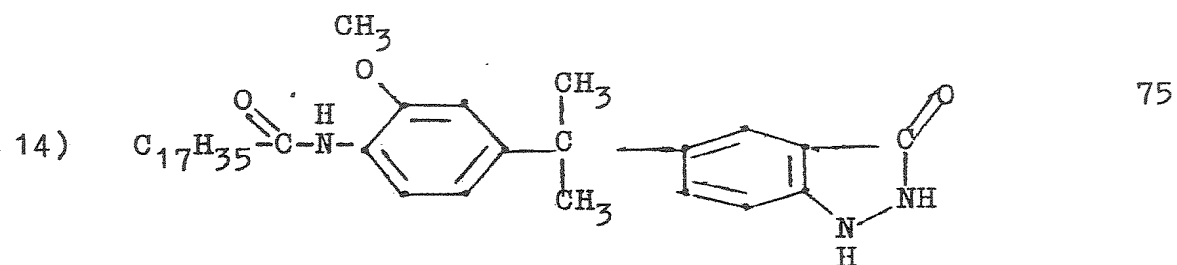
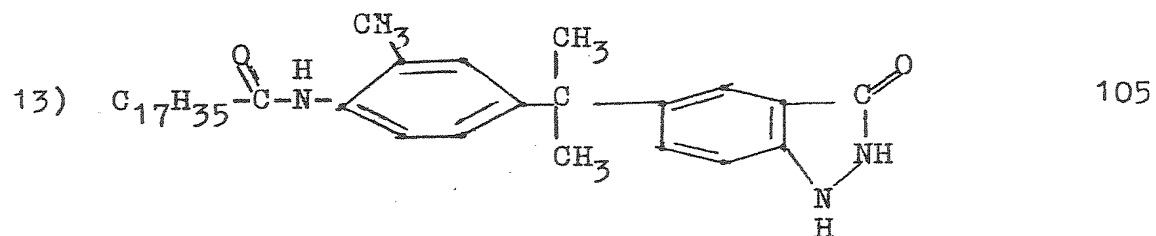
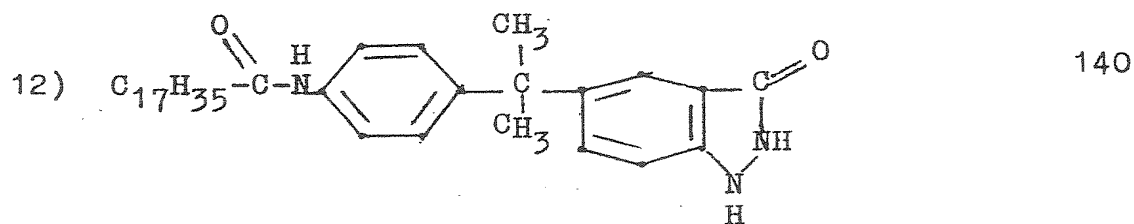
- 6 -

209830/0838

Nr.

Kuppler

Schmelzpunkt (C°)



A-G 731

- 7 -

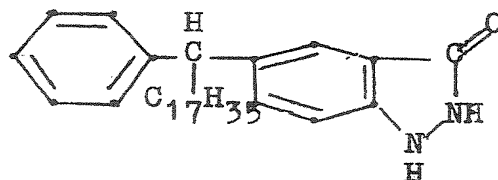
209830/0838

Nr.

Kuppler

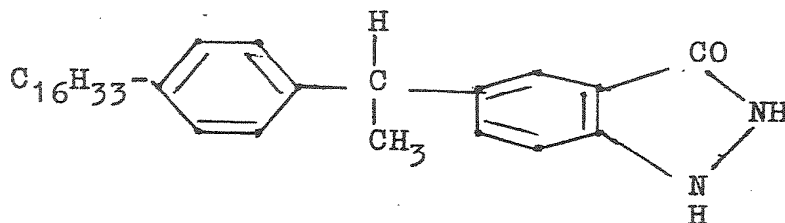
Schmelzpunkt (C°)

17)



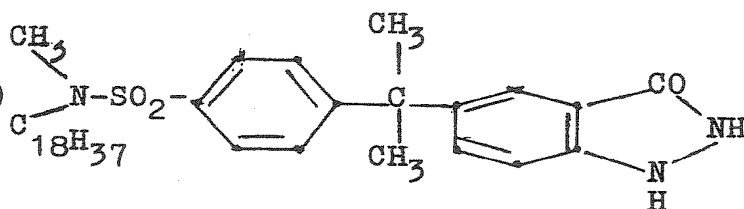
134

18)



75

19)



83

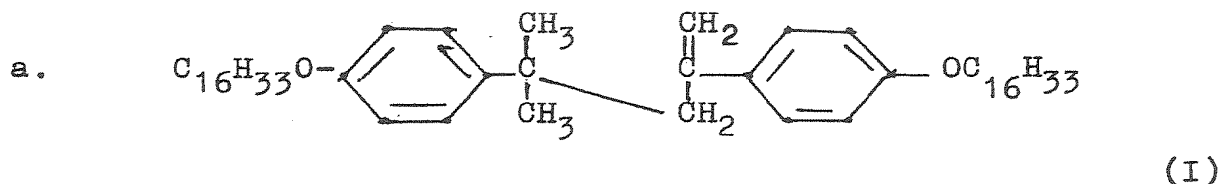
Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Indazolonkuppler wird zunächst ein geeignet substituiertes Styrol, gegebenenfalls in dimerer Form, oder das entsprechende α -Carbinol unter saurer Katalyse mit Anthranilsäureestern umgesetzt, wobei letztere in 5-Stellung alkyliert werden. Anschließend wird in bekannter Weise der Indazolonringschluß durchgeführt. Falls gewünscht, kann zum Schluß eine Sulfogruppe eingeführt werden. Im folgenden sei die Herstellung durch einige Beispiele erläutert.

A-G 731

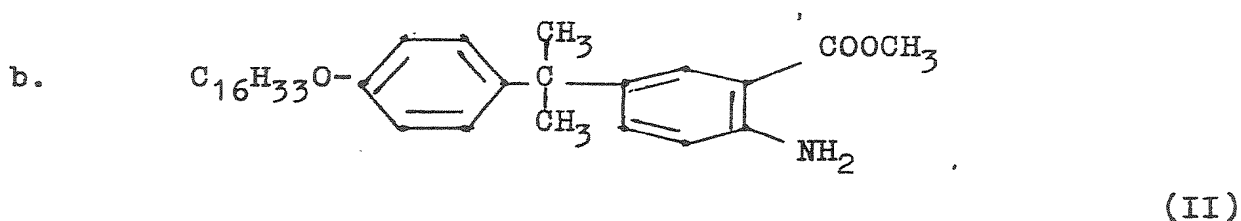
- 8 -

209830/0838

5-[μ -(4'-hexadecoxy-3'-sulfophenyl)-isopropyl]-indazolon
(Kuppler 2)

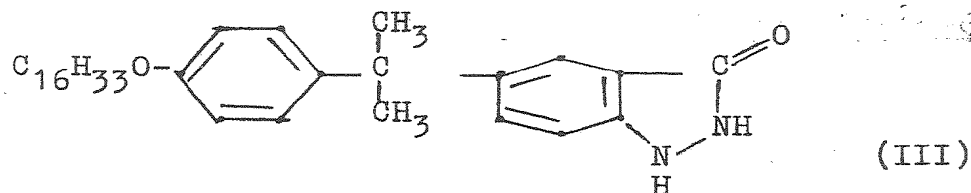


1 Mol dimeres Isopropenylphenol wird in 1 l Propanol in der Hitze gelöst und mit 2,4 Mol KOH versetzt. Man läßt 2,6 Mol Cetyl bromid zulaufen, erhitzt 3 Stunden am Rückfluß und saugt heiß ab. Aus dem Filtrat scheidet sich der Diäther (I) ab. Ausbeute 65 %, F.: 64°C



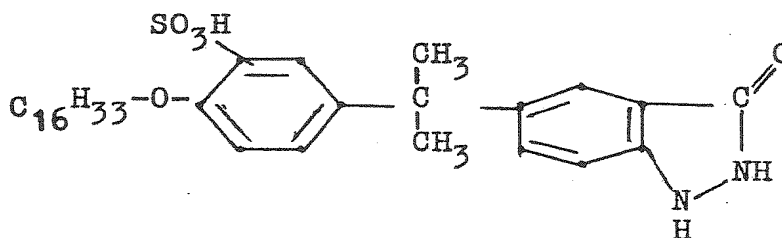
210 g dimeres p-Cetoxy-isopropenyl-benzol (I) werden mit 600 g Anthranilsäuremethylester und 25 g Katalysator K 20 (Montmorillonit-Katalysator der Fa. Südchemie, München) unter Stickstoff 30 Minuten auf 225°C erhitzt. Man saugt warm ab und destilliert den überschüssigen Ester im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit Petroläther verrieben, gekühlt und abgesaugt. Ausbeute 160 g, F.: 70°C

c.



100 g (II) werden in 200 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von 50 ml konzentrierter Salzsäure bei 10-15°C mit Amylnitrit diazotiert. Nach 1 Stunde zerstört man den Nitritüberschuß mit Harnstoff und läßt die Diazoniumsalzlösung in eine auf 5-10°C gekühlte Lösung von 87 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 200 ml konzentrierter Salzsäure einfließen. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und dekantiert. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser kocht man den Rückstand 8 Minuten in 2N-Natronlauge, rührt die Lösung anschließend in Eis/HCl ein, saugt ab und trocknet. Das Rohprodukt wird aus Essigester oder Methanol umkristallisiert. Ausbeute 60 g, F.: 92°C

d.



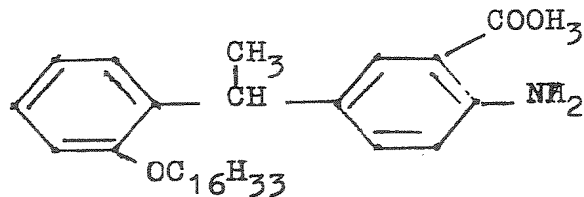
Man trägt 50 g (III) bei 0°C in 400 ml konzentrierte Schwefelsäure ein, rührt 1/2 Stunden bei Zimmertemperatur nach, gießt auf Eis und dekantiert. Nach Auskochen mit Acetonitril wird aus Propanol umkristallisiert. Ausbeute 35 g, F.: 244°C

A-G 731

- 10 -

209830/0838

5- α -(2'-hexadecyloxyphenyl)-äthyl-indazolol (Kuppler 4)



(IV)

o-Hydroxy-acetophenon wird nach bekannten Verfahren alkalisch mit Cetyl bromid veräthert und anschließend die Ketogruppe mit Natriumborhydrid zum Alkohol reduziert.

(o-Cetoxyphenyl-methyl-carbinol F. 43°C).

160 g des Alkohols werden mit

500 g Anthranilsäuremethylester und

25 g Katalysator K 20 unter Einleiten von Stickstoff auf 190°C erhitzt, wobei der Stickstoff das Reaktionswasser mitführt.

Man filtriert heiß ab und destilliert den Anthranilsäureester-überschuß ab. Der Rückstand wird nach dem Ausfällen mit Ligroin aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 130 g, F. 65°C.

Der Indazololringschluß wird in der üblichen Weise durchgeführt, wobei der Kuppler 4 erhalten wird.

Die neuen Purpurkuppler erweisen sich den bekannten Indazonkupplern in dreifacher Hinsicht überlegen. Einmal ist die Stabilität erheblich verbessert, insbesondere gegen Licht. Die neuen Kuppler zeigen eine stark verringerte Tendenz zur Verbräunlichung am Licht. Weiterhin ist auch, soweit keine alkalilöslichmachenden im Molekül vorhanden sind, die Emulgierbarkeit wesentlich verbessert. Besonders bemerkenswert ist die Steigerung der Kupplungsempfindlichkeit um 3-5 DIN, die den Einsatz der neuen Komponenten auch für empfindliches Aufnahmematerial ermöglicht.

Die aus den neuen Farbkupplern mit N-N-Diäthyl-p-phenylen-diamin oder N-Butyl-n- ω -sulfobutyl-p-phenylen-diamin als Entwickler erhaltenen Purpurfarbstoffe zeichnen sich durch gute spektrale Eigenschaften aus. Die Nebendichten im blauen und insbesondere im roten Bereich sind sehr gering.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen somit wertvolle Farbkuppler dar, die bei der chromogenen Entwicklung purpurne Farbstoffe mit hervorragenden Stabilitätseigenschaften ergeben. Sie eignen sich in ausgezeichneter Weise für die Verwendung in lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten farbfotografischer Ein- oder Mehrschichtenmaterialien. Die Purpurkuppler müssen jedoch nicht unbedingt den lichtempfindlichen Schichten einverleibt sein; es ist vielmehr auch möglich, sie in einer Bindemittelschicht unterzubringen, die einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht benachbart ist.

Die erfindungsgemäßen Purpurkuppler können nach einer der bekannten Methoden der Silberhalogenidemulsion oder aber auch einem anderen Bindemittelgemisch einverleibt werden. Sofern es sich bei den erfindungsgemäßen Kupplern um sogenannte Emulgierkuppler handelt, d.h. um hydrophobe Verbindungen, geschieht die Einarbeitung in bekannter Weise durch Lösen in geeigneten organischen Lösungsmitteln, z.B. in Estern aliphatischer Carbonsäuren, insbesondere in Essigester, oder in Methylenchlorid und Einemulgierendieser Lösung in die gießfertige Silberhalogenidemulsion. Die Methode kann gelegentlich

in vorteilhafter Weise durch die gleichzeitige Verwendung von öligen Kupplerlösungsmitteln modifiziert werden. Dieses Verfahren ist aus den amerikanischen Patentschriften 2 304 940 und 2 322 027 bekannt.

Falls es sich um alkalische Kuppler handelt, werden sie den Gießlösungen für die fotografischen Schichten in Form einer wäßrig-alkalischen Lösung zugesetzt.

Als lichtempfindliche Emulsionen eignen sich Emulsionen von Silberhalogeniden wie Silberchlorid, Silberbromid oder Gemischen davon, evtl. mit einem geringen Gehalt an Silberjodid bis zu 10 Mol-% in einem der üblicherweise verwendeten hydrophilen Bindemittel wie Protein, insbesondere Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Cellulosederivaten, wie Carboxyalkylcellulose, insbesondere Carboxymethylcellulose oder Derivaten der Alginsäure.

Die Emulsionen können auch chemisch sensibilisiert werden, z.B. durch Zusatz schwefelhaltiger Verbindungen bei der chemischen Reifung, beispielsweise Allylisothiocyanat, Allylthioharnstoff, Natriumthiosulfat und ähnliche. Als chemische Sensibilisatoren können ferner auch Reduktionsmittel, z.B. die in den belgischen Patentschriften 493 464 oder 568 687 beschriebenen Zinnverbindungen, ferner Polyamide wie Diäthylentriamin, oder Aminomethansulfinsäurederivate, z.B. gemäß der belgischen Patentschrift 547 323 verwendet werden.

Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold, Platin, Palladium Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in dem Artikel von R. Koslowsky, Z. Wiss. Phot. 46, 65 - 72, (1951) beschrieben.

Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxid-derivaten zu sensibilisieren, z.B. mit Polyäthylenoxid eines Molekulargewichts zwischen 1000 und 20 000, ferner mit Kondensationsprodukten von Alkylenoxiden und aliphatischen Alkoholen, Glykolen, cyclischen Dehydratisierungsprodukten von Hexitolen, mit Alkyl-substituierten Phenolen, aliphatischen Carbonsäuren, aliphatischen Aminen, aliphatischen Diaminen und Amiden. Die Kondensationsprodukte haben ein Molekulargewicht von mindestens 700, vorzugsweise von mehr als 1000. Zur Erzielung besonderer Effekte kann man diese Sensibilisatoren selbstverständlich kombiniert verwenden, wie in der belgischen Patentschrift 537 278 und in der britischen Patentschrift 727 982 beschrieben.

Die farbkupplerhaltigen Emulsionen können ferner spektrale Sensibilisatoren enthalten, z.B. die üblichen Mono- oder Polymethinfarbstoffe, wie Cyanine, Hemicyanine, Streptocyanine, Merocyanine, Oxonole, Hemioxonole, Styrylfarbstoffe oder andere, auch drei- oder mehrkernige Methinfarbstoffe, beispielsweise Rhodacyanine oder Neocyanine. Derartige Sensibilisatoren sind beispielsweise beschrieben in dem Werk von F.M. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", (1964) Interscience Publishers John Wiley and Sons. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Farbkuppler jedoch in solchen Emulsionen verwendet, die für grünes Licht sensibilisiert sind.

Die Emulsionen können die üblichen Stabilisatoren enthalten, wie z.B. homöopolare oder salzartige Verbindungen des Quecksilbers mit aromatischen oder heterocyclischen Ringen, wie Mercaptotriazole, einfache Quecksilbersalze, Sulfoniumquecksilberdoppelsalze und andere Quecksilberverbindungen. Als Stabilisatoren sind ferner geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind in dem Artikel von Birr, Z. Wiss. Phot.

47, 2 - 58 (1952) beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren sind u.a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Phenylmercaptotetrazol, quaternäre Benzthiazolderivate, Benztriazol und ähnliche.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Formaldehyd oder halogensubstituierten Aldehyden, die eine Carboxylgruppe enthalten, wie Mucobromsäure, Diketonen, Methansulfonsäureester, Dialdehyden und dergleichen.

Zur Erzeugung des purpurnen Teilbildes werden die gebräuchlichen Farbentwickler verwendet, z.B. die üblichen aromatischen, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen des para-Phenyltyps.

Brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin, Monomethyl-p-phenylendiamin, N-Butyl-N- ω -sulfobutyl-p-phenylendiamin,

und dergleichen. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 bis 3125 (1951).

Bevorzugte Anwendung finden solche Entwickler, in denen die beiden zur primären Aminogruppe benachbarten Positionen unsubstituiert sind. (

Beispiel 1

Eine Silberbromidemulsion, die in 1 kg 10 g Kuppler 2,77 g Gelatine und 19,25 g AgBr enthält, wird auf einen transparenten Schichtträger vergossen. Nach dem Trocknen wird hinter einem Graukeil belichtet und in einem Farbentwickler nachstehender Zusammensetzung entwickelt:

6 g N-Butyl-N- ω -sulfobutyl-p-phenylendiamin
4 g Hydroxylaminhydrochlorid
4 g wasserfreies Natriumsulfit

1 g Kaliumbromid
100 g Kaliumcarbonat
Wasser auf 1000 ml

Nach dem Bleichen und Fixieren erhält man einen purpurfarbenen Keil (a) mit einem Absorptionsmaximum bei 574 m μ . Auf gleiche Weise wird ein Keil (b) mit Kuppler 1 aus DAS 1.130.287 hergestellt. Die Ausmessung der Keile ergibt bei Keil (a) eine um 4 DIN größere Empfindlichkeit. Setzt man beide Keile dem Tageslicht aus, so zeigt nur Keil (b) eine Braunverfärbung der Weißen.

Beispiel 2

10 g Kuppler 14 werden in 40ml Äthylenchlorid gelöst und nach Zusatz von 10 g Dibutylphthalat in 200ml einer 5 %igen wäßrigen Gelatinelösung, die 1,6g dodecylbenzolsulfonsaures Natriumsalz enthält, bei 60°C emulgiert. Anschließend wird mit 850 g einer 7,5 %igen Gelatinelösung, die in dispergierter Form 19,25 g Silberbromid enthält, vermischt, mit Wasser bis zum Erreichen der Gießviskosität verdünnt und auf einem transparenten Schichtträger vergossen. Nach dem Entwickeln mit N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin wird wie üblich gebleicht und fixiert. Der Kuppler erweist sich als um 4DINempfindlicher als beim Vergleichskeil (Kuppler 1 der DAS 1.130.287). Das Absorptionsmaximum liegt bei 552m μ .

Beispiel3

10 g Kuppler 5 werden in 50 ml Essigester gelöst und nach Zusatz von 10 g Dibutylphthalat wie in Beispiel 2 weiterverarbeitet. Man erhält einen Purpurkeil mit einem Absorptionsmaximum bei 554 m μ . Die Empfindlichkeit ist, verglichen mit Keil b aus Beispiel 1 um 4 DIN erhöht.

Beispiel 4

17

10 g Kuppler 19 werden wie in Beispiel 2 vergossen. Nach Belichtung wird der Filmstreifen dem üblichen Umkehrprozess mit N,N'-Diäthylamino-p-phenylendiamin als Entwicklersubstanz unterworfen. Man erhält ein purpurnes Positiv. Die Empfindlichkeitssteigerung gegenüber dem ebenso entwickelten Filmmaterial, das den Kuppler 1 der DAS 1.130.287 enthält beträgt 3 DIN; Absorptionsmaximum 557 m μ .

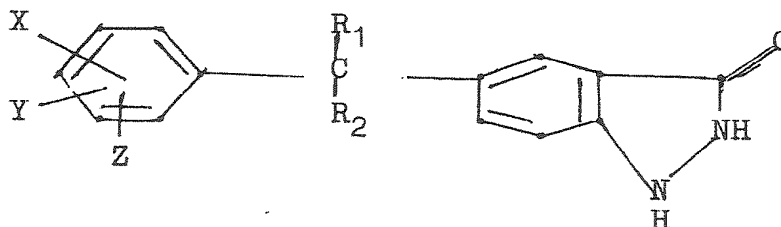
A-G 731

- 17 -

209830/0838

Patentansprüche:

6) Lichtempfindliches fotografisches Material mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, gekennzeichnet durch einen Purpurkuppler der folgenden Formel



worin bedeuten

R_1 = Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen;

R_2 = Alkyl mit bis zu 17 C-Atomen;

R_1 und R_2 können zusammen einen Cycloalkanring bilden;

X und Y = gleiche oder verschiedene Reste und zwar, Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 18 C-Atomen, Aroxy oder Acylamino;

Z = Wasserstoff, und eine alkalilöslichmachende Gruppe oder Sulfamyl

- 2) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z eine Sulfogruppe bedeutet.
- 3) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens einer der Reste R_1 , R_2 , X, Y oder Z einen größeren Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 12 C-Atomen beinhaltet.
- 4) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens einer der Reste X und Y Halogen, Alkyl, Alkoxy, Aroxy oder Acylamino bedeutet.

A-G 731

- 18 -

209830/0838

